

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132111 A1

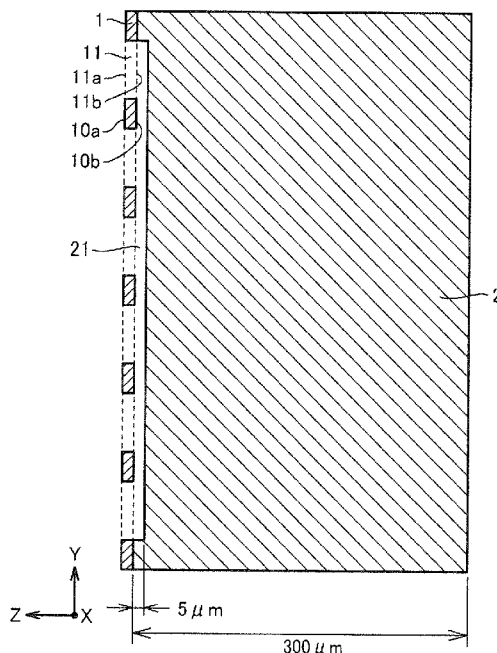
- (51) 国際特許分類:
G01N 21/01 (2006.01) G01N 21/35 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077361
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 28 日(28.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-078364 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 孝志 (KONDO, Takashi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 神波 誠治 (KAMBA, Seiji) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: MEASUREMENT STRUCTURE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MEASUREMENT METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 測定構造体、その製造方法、および、それを用いた測定方法

[図2]



(57) Abstract: This measurement structure, which comprises a metal air-gap disposed structure (1) having a plurality of air gaps (11) and a support substrate (2) that supports the air-gap disposed structure (1), is characterized by: being used in a measurement method that measures the characteristics of a measurement subject by radiating electromagnetic waves at the measurement structure at which the measurement subject is held and detecting the frequency characteristics of the electromagnetic waves that pass through the measurement structure or of the electromagnetic waves that are reflected from the measurement structure; at least a portion of the primary surface (10b) on the support substrate (2) side of the air-gap disposed structure (1) being joined to the support substrate (2); and of the primary surfaces (11a, 11b) of the air-gap section (11) of the air-gap disposed structure (1), at least a portion of the primary surface (11b) on the support substrate (2) side not contacting the support substrate (2).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/132111 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

複数の空隙部 (11) を有する金属製の空隙配置構造体 (1) と、前記空隙配置構造体 (1) を支持する支持基材 (2) と、からなる測定構造体であって、被測定物が保持された前記測定構造体に電磁波を照射して、前記測定構造体を透過した電磁波、または、前記測定構造体から反射された電磁波の周波数特性を検出することにより、被測定物の特性を測定する測定方法に用いられ、前記空隙配置構造体 (1) の前記支持基材 (2) 側の主面 (10b) の少なくとも一部は、前記支持基材 (2) と接合されており、前記空隙配置構造体 (1) の空隙部 (11) の主面 (11a, 11b) のうち、前記支持基材 (2) 側の主面 (11b) の少なくとも一部が、前記支持基材 (2) とは接触していないことを特徴とする測定構造体。

明 細 書

発明の名称：

測定構造体、その製造方法、および、それを用いた測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、測定構造体、その製造方法、および、それを用いた測定方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、物質の特性を分析するために、空隙配置構造体に被測定物を保持して、その被測定物が保持された空隙配置構造体に電磁波を照射し、その透過率スペクトルを解析して被測定物の特性を測定する方法が用いられている。具体的には、例えば、被測定物であるタンパク質などが付着した金属メッシュフィルタに、テラヘルツ波を照射して透過率スペクトルを解析する方法が挙げられる。

[0003] ここで、本発明者らにより、より短い波長の電磁波を用いる方が、被測定物の検出感度が高くなるという傾向があることが分かっている。しかし、短い波長の電磁波を用いる場合、空隙配置構造体の厚さを薄くする必要がある、その厚さは、例えば100nm～20μm程度のオーダーになってしまう。そのような薄い金属メッシュ等を、数mm角や数cm角で撓まないように形成することは、現実的に非常に難しくなる。

[0004] そこで、そのような薄い空隙配置構造体を用いる場合は、空隙配置構造体が撓まないようにするために、空隙配置構造体を貼り付けて固定するための支持基材（樹脂膜など）が必要になる。

[0005] 特許文献1（特開2007-010366号公報）には、空隙領域を有する空隙配置構造体（例えば金属メッシュ）と、空隙配置構造体に密着させた基材に被測定物を保持し、被測定物が保持された空隙配置構造体に向かって電磁波を照射し、空隙配置構造体を透過した電磁波を検出することによって、被測定物の存在による周波数特性の変化に基づいて被測定物の特性を測定

する方法が開示されている。ここで、空隙配置構造体の主面のうち片面は完全に基材に貼り付けられた状態となっている。なお、特許文献1の基材は、主として被測定物を吸着させるために用いられており、基材には、予め被測定物を選択的に吸着する物質が塗布されている場合もある。

[0006] しかし、かかる支持基材を用いる場合、図14に示すように、空隙配置構造体1の主面10a、10bのうち片面10bは完全に支持基材2に貼り付けられた状態となるため、その片面には被測定物を保持することができなくなり、最も感度の高い空隙配置構造体の主面近傍の領域を効率的に測定に使用することができなくなるという問題があった。上述の測定方法においては、空隙配置構造体の表面に局在した電磁場が被測定物と相互作用することによって、周波数特性の変化を引き起こしており、局在する電磁場は、空隙配置構造体の両主面の表面近傍で最も強く、表面から離れるにつれて指数関数的に減衰するからである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-010366号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、被測定物の量が微量である場合にも、高感度・高効率な被測定物の特性測定を実現できる測定構造体、その製造方法、および、それを用いた測定方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、複数の空隙部を有する金属製の空隙配置構造体と、
上記空隙配置構造体を支持する支持基材と、からなる測定構造体であって、
被測定物が保持された上記測定構造体に電磁波を照射して、上記測定構造体を透過した電磁波、または、上記測定構造体から反射された電磁波の周波

数特性を検出することにより、被測定物の特性を測定する測定方法に用いられ、

上記空隙配置構造体の上記支持基材側の主面の少なくとも一部は、上記支持基材と接合されており、

上記空隙配置構造体の空隙部の主面のうち、上記支持基材側の主面の少なくとも一部が、上記支持基材とは接触していないことを特徴とする測定構造体である。

[0010] 上記支持基材はシリコンまたはシリコン化合物を主成分とした材料からなることが好ましい。

[0011] また、本発明は、上記の測定構造体の製造方法であって、

板状またはフィルム状の支持基材の表面に、複数の空隙部を有する金属製の空隙配置構造体を形成するステップと、

上記空隙配置構造体の空隙部を介したエッチングにより、上記支持基材を厚み方向に切削して凹部を形成するステップとを含む、測定構造体の製造方法にも関する。

[0012] また、本発明は、上記の測定構造体の上記空隙部に被測定物を保持し、

上記被測定物が保持された上記測定構造体に対して電磁波を照射して、上記測定構造体を透過した電磁波、または、上記測定構造体から反射された電磁波の周波数特性を検出することにより、被測定物の特性を測定する測定方法にも関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、最も検出感度の高い、空隙配置構造体の主面近傍領域を何も無い状態とすることで、検出感度が向上する。また、空隙配置構造体の主面近傍領域の両面ともに被測定物の保持に使用することができるため、結果的に検出感度を上げることができる。これらにより、被測定物の量が微量である（空隙配置構造体の表面からの厚みが薄い）場合にも、高感度・高効率な被測定物の特性測定を実現できる。

[0014] また、本発明の測定構造体は、空隙配置構造体の空隙部を介したエッチン

グにより、基材を厚み方向に切削するステップで作製できるため、MEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術等の汎用技術を用いて簡便に製造することができる。

[0015] さらに、本発明の測定構造体は、支持基材の空隙配置構造体側に凹部（空隙配置構造体の空隙部の主面のうち、上記支持基材側の主面と接触していない部分）を有するため、被測定物（検体）が液体である場合、被測定物を収容する容器としてこの凹部を利用できるため都合がよい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の測定方法の概略を説明するための模式図である。

[図2]本発明の測定構造体の一例を示す断面模式図である。

[図3]空隙配置構造体の格子構造を説明するための上面模式図である。

[図4]実施例1の透過率スペクトル（被測定物なし）を示すグラフである。

[図5]実施例1の透過率スペクトル（被測定物あり）を示すグラフである。

[図6]比較例1の透過率スペクトル（被測定物なし）を示すグラフである。

[図7]比較例1の透過率スペクトル（被測定物あり）を示すグラフである。

[図8]本発明の測定構造体の一例を示す断面模式図である。

[図9]本発明の測定構造体の一例を示す上面模式図である。

[図10]実施例2の透過率スペクトル（被測定物なし）を示すグラフである。

[図11]実施例2で得られた透過率スペクトル（被測定物あり）を示すグラフである。

[図12]実施例3の透過率スペクトル（被測定物なし）を示すグラフである。

[図13]実施例3の透過率スペクトル（被測定物あり）を示すグラフである。

[図14]従来の測定構造体の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] まず、本発明の測定方法の一例の概略を図1を用いて説明する。図1は、本発明の測定方法に用いられる測定装置の全体構造を模式的に示す図である。この測定装置は、レーザ7（例えば、短光パルスレーザ）から照射されるレーザ光を半導体材料に照射することで発生する電磁波（例えば、20GHz

z ～ 1 2 0 T H z の周波数を有するテラヘルツ波) パルスを利用するものである。

[0018] 図 1 の構成において、レーザ 7 から出射したレーザ光を、ハーフミラー 70 で 2 つの経路に分岐する。一方は、電磁波発生側の光伝導素子 77 に照射され、もう一方は、複数のミラー 71 (同様の機能のものは付番を省略) を用いることで、時間遅延ステージ 76 を経て受信側の光伝導素子 78 に照射される。光伝導素子 77、78 としては、L T - G a A s (低温成長 G a A s) にギャップ部をもつダイポールアンテナを形成した一般的なものを用いることができる。また、レーザ 7 としては、ファイバー型レーザやチタンサファイアなどの固体を用いたレーザなどを使用できる。さらに、電磁波の発生、検出には、半導体表面をアンテナなしで用いたり、Z n T e 結晶の様な電気光学結晶を用いたりしてもよい。ここで、発生側となる光伝導素子 77 のギャップ部には、電源 80 により適切なバイアス電圧が印加されている。

[0019] 発生した電磁波は放物面ミラー 72 で平行ビームにされ、放物面ミラー 73 によって、周期的構造体 1 に照射される。周期的構造体 1 を透過したテラヘルツ波は、放物面ミラー 74、75 によって光伝導素子 78 で受信される。光伝導素子 78 で受信された電磁波信号は、アンプ 84 で増幅されたのちロックインアンプ 82 で時間波形として取得される。そして、算出手段を含む P C (パーソナルコンピュータ) 83 でフーリエ変換などの信号処理された後に、平板状の周期的構造体 1 の透過率スペクトルなどが算出される。ロックインアンプ 82 で取得するために、発振器 81 の信号で発生側の光伝導素子 77 のギャップに印加する電源 80 からのバイアス電圧を変調 (振幅 5 V 乃至 30 V) している。これにより同期検波を行うことで S / N 比を向上させることができる。

[0020] 以上に説明した測定方法は、一般にテラヘルツ時間領域分光法 (T H z - T D S) と呼ばれる方法である。T H z - T D S の他に、フーリエ変換赤外分光法 (F T - I R) を用いても良い。

[0021] 図 1 では、電磁波の透過率を測定する場合を示しているが、本発明におい

ては、電磁波の反射率を測定してもよい。好ましくは、0次方向の透過における透過率や、0次方向の反射における反射率が測定される。

[0022] なお、一般的に、回折格子の格子間隔を s 、入射角を i 、回折角を θ 、波長を λ としたとき、回折格子によって回折されたスペクトルは、

$$s (\sin i - \sin \theta) = n \lambda \quad \cdots (1)$$

と表すことができる。上記「0次方向」の0次とは、上記式(1)の n が0の場合を指す。 s および λ は0となり得ないため、 $n=0$ が成立するのは、 $\sin i - \sin \theta = 0$ の場合のみである。従って、上記「0次方向」とは、入射角と回折角が等しいとき、つまり電磁波の進行方向が変わらないような方向を意味する。

[0023] 本発明の測定方法で用いられる電磁波は、好ましくは波長 λ が $0.3 \mu\text{m} \sim 1.5 \text{mm}$ (周波数: $20 \text{GHz} \sim 1 \text{PHz}$) の電磁波(テラヘルツ波)である。より高感度な測定を行うためには、空隙配置構造体に照射する電磁波の波長 λ を短くすることが好ましく、波長 λ を $300 \mu\text{m}$ 以下(周波数: 1THz 以上)とすることが好ましい。

[0024] 具体的な電磁波としては、例えば、短光パルスレーザを光源として、 ZnTe 等の電気光学結晶の光整流効果により発生するテラヘルツ波が挙げられる。また、例えば、短光パルスレーザを光源として、光伝導アンテナに自由電子を励起し、光伝導アンテナに印加した電圧によって瞬時に電流が発生することによって生じるテラヘルツ波が挙げられる。また、例えば、高圧水銀ランプや高温セラミックから発せられるテラヘルツ波が挙げられる。また、具体的な電磁波としては、例えば、半導体レーザやフォトダイオードから射出する可視光が挙げられる。

[0025] また、本発明の測定方法において空隙配置構造体に照射される電磁波は、直線偏光の電磁波であることが好ましい。直線偏光の電磁波は、無偏光、円偏光などの光源から出射された電磁波が(直線)偏光子を通過した後の直線偏光の電磁波であってもよく、偏光光源から出射された直線偏光の電磁波であってもよい。直線偏光子としては、ワイヤーグリッドなどを用いることが

できる。

[0026] 本発明において、「被測定物の特性を測定する」とは、被測定物となる化合物の定量や各種の定性などを行うことであり、例えば、溶液中等の微量の被測定物の含有量を測定する場合や、被測定物の同定を行う場合が挙げられる。具体的には、例えば、被測定物の溶解した溶液に空隙配置構造体を浸漬し、被測定物を空隙配置構造体の表面に付着させた後に溶媒や余分な被測定物を洗浄し、空隙配置構造体を乾燥してから、後述のような測定装置を用いて被測定物の特性を測定する方法が挙げられる。

[0027] 本発明において、被測定物の量を求める場合は、あらかじめ様々な量の被測定物を測定して得られた周波数特性を基に作成した検量線と比較することにより、被測定物の量を算出することが好ましい。

[0028] <測定構造体>

(空隙配置構造体)

本発明の測定構造体を構成する空隙配置構造体は、主面に垂直な方向に貫通した複数の空隙部を有する空隙配置構造体である。全体の形状は、通常、平板状またはフィルム状である。

[0029] 本発明で用いられる空隙配置構造体は、主面に垂直な方向に貫通した複数の空隙部が上記主面上の少なくとも一方向に周期的に配置された構造体である。ただし、空隙配置構造体の全体にわたって空隙部が周期的に配置されている必要はなく、少なくとも一部において空隙部が周期的に配置されていればよい。

[0030] 空隙配置構造体は、好ましくは準周期構造体や周期構造体である。準周期構造体とは、並進対称性は持たないが配列には秩序性が保たれている構造体のことである。準周期構造体としては、例えば、1次元準周期構造体としてフィボナッチ構造、2次元準周期構造体としてペンローズ構造が挙げられる。周期構造体とは、並進対称性に代表される様な空間対称性を持つ構造体のことであり、その対称の次元に応じて1次元周期構造体、2次元周期構造体、3次元周期構造体に分類される。1次元周期構造体は、例えば、ワイヤー

グリッド構造、１次元回折格子などが挙げられる。２次元周期構造体は、例えば、メッシュフィルタ、２次元回折格子などが挙げられる。これらの周期構造体のうちでも、２次元周期構造体が好適に用いられ、より好ましくは空隙部が縦方向および横方向に規則的に配列（方形配列）された２次元周期構造体が用いられる。

[0031] 空隙部が方形配列された２次元周期構造体としては、例えば、図３に示すようなマトリックス状に一定の間隔で空隙部１１が配置された板状構造体（格子状構造体）が挙げられる。図３に示す空隙配置構造体１は、その主面１０ａ側からみて正方形の一部に突起部１０１を有する形状の空隙部１１が、該正方形の各辺と平行な２つの配列方向（図３中の縦方向と横方向）に等しい間隔で設けられた板状構造体である。空隙部はこのような形状に限定されず、例えば長方形や円や楕円などでもよい。また方形配列であれば、２つの配列方向の間隔は等しくなくてもよく、例えば長方形配列でもよい。

[0032] また、空隙配置構造体の厚み（ t ）は、測定に用いる電磁波の波長 λ の数の１以下であることが好ましい。例えば、照射する電磁波の波長 λ が $300\mu\text{m}$ である場合、 t は $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。構造体の厚みがこの範囲よりも大きくなると、透過または反射する電磁波の強度が弱くなって信号を検出することが難しくなる場合がある。

[0033] また、空隙配置構造体の空隙部のサイズは、測定に用いる電磁波の波長 λ の１０分の１以上、１０倍以下であることが好ましい。空隙部のサイズがこの範囲以外になると、透過する電磁波の強度が弱くなって信号を検出することが難しくなる場合がある。

[0034] また、空隙部の格子間隔（ピッチ）は、測定に用いる電磁波の波長の１０分の１以上、１０倍以下であることが好ましい。空隙部の格子間隔がこの範囲外になると、透過が生じにくくなる場合がある。

[0035] ただし、空隙配置構造体や空隙部の形状や寸法は、測定方法や、空隙配置構造体の材質特性、使用する電磁波の周波数等に応じて適宜設計されるものであり、その範囲を一般化することは難しく、上記の範囲に限定されるもの

ではない。

[0036] 空隙配置構造体は金属からなる。金属としては、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基などの官能基を有する化合物の官能基と結合することのできる金属や、ヒドロキシ基、アミノ基などの官能基を表面にコーティングできる金属、ならびに、これらの金属の合金を挙げることができる。具体的には、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム、シリコン、ゲルマニウムなどが挙げられ、好ましくは金、銀、銅、ニッケル、クロムであり、さらに好ましくはニッケル、金である。

[0037] 金、ニッケルを用いた場合、特に被測定物がチオール基（—S H基）を有する場合に該チオール基を空隙配置構造体の表面に結合させることができるため有利である。また、ニッケルを用いた場合、特に被測定物がヒドロキシ基（—O H）やカルボキシル基（—C O O H）を有する場合に該官能基を空隙配置構造体の表面に結合させることができるため有利である。

[0038] かかる空隙配置構造体は、種々公知の方法で作製することができるが、板状またはフィルム状の支持基材の表面に、パターン形成により形成することが好ましい。パターン形成は、通常の半導体上電極作製工程（例えば、レジスト塗布、パターン印刷、レジストパターン形成、金属蒸着、レジスト除去）などにより行うことができる。

[0039] 本発明において、空隙配置構造体に被測定物を保持する方法としては、種々公知の方法を使用することができ、例えば、空隙配置構造体に直接付着させてもよく、支持膜等を介して付着させてもよい。測定感度を向上させ、測定のばらつきを抑えることにより再現性の高い測定を行う観点からは、空隙配置構造体の表面に直接被測定物を付着させることが好ましい。

[0040] 空隙配置構造体に被測定物を直接付着させる場合としては、空隙配置構造体の表面と被測定物との間で直接的に化学結合等が形成される場合だけでなく、予め表面にホスト分子が結合された空隙配置構造体に対して、該ホスト分子に被測定物が結合されるような場合も含まれる。化学結合としては、共有結合（例えば、金属—チオール基間の共有結合など）、ファンデルワール

ス結合、イオン結合、金属結合、水素結合などが挙げられ、好ましくは共有結合である。また、ホスト分子とは、被測定物を特異的に結合させることのできる分子などであり、ホスト分子と被測定物の組み合わせとしては、例えば、抗原と抗体、糖鎖とタンパク質、脂質とタンパク質、低分子化合物（リガンド）とタンパク質、タンパク質とタンパク質、一本鎖DNAと一本鎖DNAなどが挙げられる。

[0041] （支持基材）

支持基材は、上記空隙配置構造体を張力を持たせた状態で保持することのできる部材である。張力を持たせた状態とは、たわみのない状態であればよい。該支持基材は、空隙配置構造体とは別の部材である。

[0042] 支持基材の材料としては、例えば、半導体、樹脂、セラミックス、ガラス、石英などが挙げられ、使用する電磁波に対して透過率が高い材料が好ましい。テラヘルツ波や赤外光の電磁波に対して好ましくは、半導体である。半導体としては、例えば、ⅠⅤ族半導体（Si、Geなど）や、ⅠⅠ－ⅤⅠ族半導体（ZnSe、CdS、ZnOなど）、ⅠⅠⅠ－Ⅴ族半導体（GaAs、InP、GaNなど）、ⅠⅤ族化合物半導体（SiC、SiGeなど）、Ⅰ－ⅠⅠⅠ－ⅤⅠ族半導体（CuInSe₂など）などの化合物半導体、有機半導体が挙げられ、好ましくはシリコン（Si）である。支持基材がシリコンからなる場合、MEMS技術等の汎用の半導体技術を用いることで簡便に所望の形状を有する支持基材を作製することができる。近赤外光や可視光の電磁波に対して好ましくは、セラミックス、ガラス、石英が挙げられる。支持基材がガラスや石英などのシリコン化合物を主成分とする材料からなる場合、MEMS技術等の汎用技術を用いることで簡便に所望の形状を有する支持基材を作製することができる。

[0043] 本発明の測定構造体においては、空隙配置構造体の主面のうち、支持基材側の主面の少なくとも一部は支持基材と接合されており、且つ、空隙配置構造体の空隙部の主面のうち、上記支持基材側の主面の少なくとも一部は、上記支持基材とは接触していない。

[0044] ここで、「空隙配置構造体の主面」は、平面を意味する用語ではなく、空隙配置構造体の外周面のうち、空隙部の配列方向と平行な部分を意味する（例えば、図2に示される主面10a, 10b）。このうち、支持基材側の主面は、例えば図2に示される主面10bである。

[0045] また、「空隙配置構造体の空隙部の主面」とは、「空隙部を空隙配置構造体の主面を含む平面と空隙配置構造体の内部側面で囲まれる部材と考えたときの主面」であり、言い換えれば、「空隙配置構造体の主面を含む平面のうち、空隙配置構造体の主面以外の部分であって、該平面方向における空隙配置構造体よりも外側の部分を除いた部分」を意味する（例えば、図2に示される主面11a, 11b）。このうち、支持基材側の主面は、例えば図2に示される主面11bである。

[0046] 空隙配置構造体の主面のうち、支持基材側の主面の少なくとも一部が支持基材と接合される形態としては、例えば、空隙配置構造体の支持基材側の主面の周辺部のみが支持基材と接合されている場合が挙げられるが、これに限定されず、空隙配置構造体の支持基材側の主面の全体が支持基材に接合されていてもよい。

[0047] このような構造を有する支持基材は、上述のように板状またはフィルム状の支持基材の表面に空隙配置構造体を形成した後、上記空隙配置構造体の空隙部を介したエッチングにより、支持基材を厚み方向に切削して凹部を形成するステップを含む製造方法によって作製される。

[0048] 「空隙部を介したエッチング」としては、空隙配置構造体をマスクとして用いる種々公知のエッチング法が挙げられ、MEMS技術等の汎用技術を用いることができる。なお、かかるエッチングによれば、図8に示すような空隙部11に対応する位置のみに凹部22が形成された支持基材2を形成できだけでなく、適当な化学エッチング法等を用いることにより、図2に示すように空隙部11に対応する位置以外（例えば、図2の空隙配置構造体1の主面10bと支持基材2の間）にも凹部21を形成することができる。

[0049] なお、本発明の支持基材は、両主面が平行である形状に限定されず、空隙

配置構造体が保持された状態において、空隙配置構造体の空隙配置部の主面に対して一方の主面が一定の角度で傾斜するような形状であってもよい。空隙配置構造体に入射角（電磁波の進行方向と空隙配置構造体の主面とのなす角度）を有する状態で電磁波を入射する場合には、このような形状とすることが有利である。

[0050] <測定方法>

本発明の測定方法によって得られる透過率スペクトルなどの周波数特性においては、ディップ波形が出現することが好ましい。ここで、ディップ波形とは、通常、透過率スペクトルなどにおいて電磁波の透過率が高い周波数領域（バンドパス領域）に見られる局所的な逆ピークである。

[0051] 周波数特性に生じるディップ波形は、空隙配置構造体のTE₁₁モード共振（各空隙部を導波管とみなしたとき）により生じたものであることが好ましい。あるいは、空隙配置構造体のTE₁₀モード共振（各空隙部を導波管とみなしたとき）の減少により生じたものであることが好ましい。周波数特性に出現するディップ波形がシャープとなり、被測定物の測定感度が向上するからである。

[0052] ディップ波形を生じさせるためには、空隙配置構造体を電磁波の進行方向および偏光方向に対して傾けることが好ましい。これ以外にも、空隙配置構造体の空隙部の形状を、電磁波の偏光面と直交する仮想面に対して鏡映対称とならない形状とすることにより、TE₁₁モード共振によるディップ波形を生じさせることができる。この場合は、空隙配置構造体を電磁波の進行方向に垂直に配置しても、TE₁₁モード共振によるディップ波形が生じる。

[0053] かかる空隙部の形状としては、周期的構造体の空隙部を形成する部分に、突起部または切欠部を有する形状が挙げられる。この場合、周期的構造体の空隙部を形成する部分のうち、TE₁₁モード様共振が生じた際に電界強度が相対的に強くなる位置に突起部を有するか、あるいは、電界強度が相対的に弱くなる位置に切欠部を有することが好ましい。また、周期的構造体の主面に垂直な方向から見た空隙部の形状を、台形、凸型、凹型、多角形、また

は、星型などとし、第1の電磁波の偏光面と直交する仮想面に対して鏡映対称とならないように空隙配置構造体を配置してもよい。

[0054] 以上の測定方法に関する説明は、空隙配置構造体を透過した電磁波の周波数特性を検出する場合について説明したが、空隙配置構造体で反射された電磁波の周波数特性を検出する場合、透過スペクトルにおけるディップ波形は、反射スペクトルにおいてはピーク波形となる。

実施例

[0055] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0056] (実施例1)

支持基材としてSi半導体基板を用意し、該支持基材上に、通常の半導体上での電極作製工程（例えば、レジスト塗布、パターン印刷、レジストパターン形成、金属蒸着、レジスト除去）を用いて空隙配置構造体を作製した。さらに、空隙配置構造体の空隙部を介したエッチングにより、上記支持基材を厚み方向に切削して凹部を形成することにより、本発明の測定構造体を得た。

[0057] 測定構造体の断面模式図を図2に示す。支持基材2の材質はSiであり、Z方向の厚み（凹部21を含む）は300 μ mである。図2に示されるように、支持基材2の空隙配置構造体1側には、深さ5 μ mの凹部21が設けられており、支持基材2は空隙配置構造体1の周囲のみと接合されている。空隙配置構造体1の材質はNiであり、厚みは2 μ mである。ここで、空隙配置構造体1の主面10a, 10bのうち、支持基材2側の主面10bの周辺部が支持基材2と接合されており、且つ、空隙配置構造体1の空隙部11の主面11a, 11bのうち、支持基材2側の主面11bは全て支持基材2とは接触していない。また、本実施例では、空隙配置構造体1の主面10bの周辺部以外も支持基材2とは接触していない。

[0058] 空隙配置構造体1の部分上面図を図3に示す。測定構造体への入射電磁波はY軸方向に偏光した平面波であり、空隙配置構造体の主面（XY面）に対

して垂直に入射させた。空隙配置構造体の空隙部 11 の形状は、図 3 に示すように、主面方向からみて略正方形であるが、正方形の一辺に突起部 101 を有している。すなわち、空隙部は、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 四方の正方形の一辺に $1\text{ }\mu\text{m}$ 四方の突起部 101 を有する形状であり、各部のサイズは図 3 に示すとおりである。このように、空隙配置構造体の空隙部の形状を、電磁波の偏光面と直交する仮想面に対して鏡映対称とならない形状とすることにより、TE11 モード共振によるディップ波形を生じさせることができる。空隙配置構造体は、このような空隙部が格子間隔 $9\text{ }\mu\text{m}$ で縦横に格子状に配置されている。

[0059] 図 4 に、本実施例の測定構造体について、被測定物が保持されていない場合の透過率スペクトルの計算結果（FDTD 法（Finite-difference time-domain method：時間領域差分法）による電磁界シミュレーションの結果）を示す。図 4 に示されるように、 24.068 THz に空隙配置構造体由来のディップ波形が観測される。なお、図 4 のグラフには、ディップ波形等以外の微小なピークが記録されているが、これは支持基材による干渉で生じるものであり、被測定物の特性を測定する際には無視できるものである（他のグラフにつきも同様）。

[0060] 次に、図 5 に、実施例 1 の測定構造体における空隙配置構造体の主面（支持基材に対向していない主面）に、被測定物である誘電体膜（厚み 500 nm 、屈折率 2）を付着させたときの透過率スペクトルの計算結果を示す。図 5 に示されるように、 20.759 THz にディップ波形が観測される。図 4 と比較すると、被測定物の存在によるディップ波形の周波数シフト（シフト量 3.309 THz ）が生じていることが分かる。これは、本実施例の測定構造体を用いることで、周波数特性の変化に基づいて被測定物を検出できることを意味している。

[0061] （比較例）

空隙配置構造体と支持基材の間に図 2 に示すような凹部 21 が設けられていない点以外は、実施例 1 と同様にして、図 14 に示すような従来の測定構造体を作製した。

[0062] 図6に、比較例の測定構造体についての透過率スペクトルの計算結果を示す。図4に示した様な、空隙配置構造体に由来したディップ波形は明確に観測されず、全体的に透過率が小さいことが分かる。

[0063] 次に、比較例の測定構造体における空隙配置構造体の主面（支持基材に対向していない主面）に、被測定物である誘電体膜（厚み500nm、屈折率2）を付着させたときの透過率スペクトルの計算結果を、図7に示す。図6と図7の比較において、被測定物の存在によるディップ波形の周波数シフトを観測することはできなかった。

[0064] （実施例2）

図8に示すように、空隙配置構造体と支持基材の間に複数の支柱が周期的に設けられている点以外は、実施例1と同様にして、測定構造体を作製した。支柱の材質は支持基材と同じSiであり、支柱の形状は一辺が3 μ mの直角柱状である。このような支柱23は、空隙配置構造体1に対して図9に示すような位置に配置されており、支柱23のピッチは格子間隔と同じ9 μ mである。ここで、空隙配置構造体1の主面10a、10bのうち、支持基材2側の主面10bの周辺部が支持基材2と接合されており、且つ、空隙配置構造体1の空隙部11の主面11a、11bのうち、支持基材2側の主面11bは全て支持基材2とは接触していない。また、本実施例では、空隙配置構造体1の主面10bの一部は上記支柱23の部分で支持基材2と接触している。

[0065] 図10に本実施例の測定構造体についての透過率スペクトルの計算結果を示す。図10に示されるように、23.944THzに空隙配置構造体に由来したディップ波形が観測される（他のディップ波形は空隙配置構造体のTE11モード共振（各空隙部を導波管とみなしたとき）に由来したディップ波形ではない）。

[0066] 次に、本実施例の測定構造体における空隙配置構造体の主面（支持基材に対向していない主面）に、被測定物である誘電体膜（厚み500nm、屈折率2）を付着させたときの透過率スペクトルの計算結果を、図11に示す。

図 1 1 に示されるように、 20.606 THz にディップ波形が観測される。図 1 0 との比較により、被測定物の存在によるディップ波形の周波数シフト（シフト量 3.338 THz ）が生じていることが分かる。これは、本実施例の測定構造体を用いることで、周波数特性の変化に基づいて被測定物を検出できることを意味している。

[0067] （実施例 3）

図 8 に示すように、支持基材 2 の空隙配置構造体 1 側に設けられている凹部 2 2 が、空隙配置構造体 1 の空隙部 1 1 の形状を支持基材 2 に投影した形状（ザグリ形状）である点以外は、実施例 1 と同様にして、測定構造体を作製した。ここで、空隙配置構造体 1 の主面 1 0 a, 1 0 b のうち、支持基材 2 側の主面 1 0 b の周辺部が支持基材 2 と接合されており、且つ、空隙配置構造体 1 の空隙部 1 1 の主面 1 1 a, 1 1 b のうち、支持基材 2 側の主面 1 1 b は全て支持基材 2 とは接触していない。また、本実施例では、空隙配置構造体 1 の主面 1 0 b は全て支持基材 2 と接触している。

[0068] 図 1 2 に、本実施例の測定構造体についての透過率スペクトルの計算結果を示す。図 1 2 より、 25.918 THz に空隙配置構造体に由来したディップ波形が観測されている（他のディップ波形は空隙配置構造体に由来したディップ波形ではない）。

[0069] 次に、本実施例の測定構造体における空隙配置構造体の主面（支持基材に対向していない主面）に、被測定物である誘電体膜（厚み 500 nm 、屈折率 2）を付着させたときの透過率スペクトルの計算結果を、図 1 3 に示す。図 1 3 に示されるように、 25.115 THz にディップ波形が観測される。図 1 2 との比較により、被測定物の存在によるディップ波形の周波数シフト（シフト量 0.803 THz ）が生じていることが分かる。これは、本実施例の測定構造体を用いることで、周波数特性の変化に基づいて被測定物を検出できることを意味している。

[0070] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明で

はなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

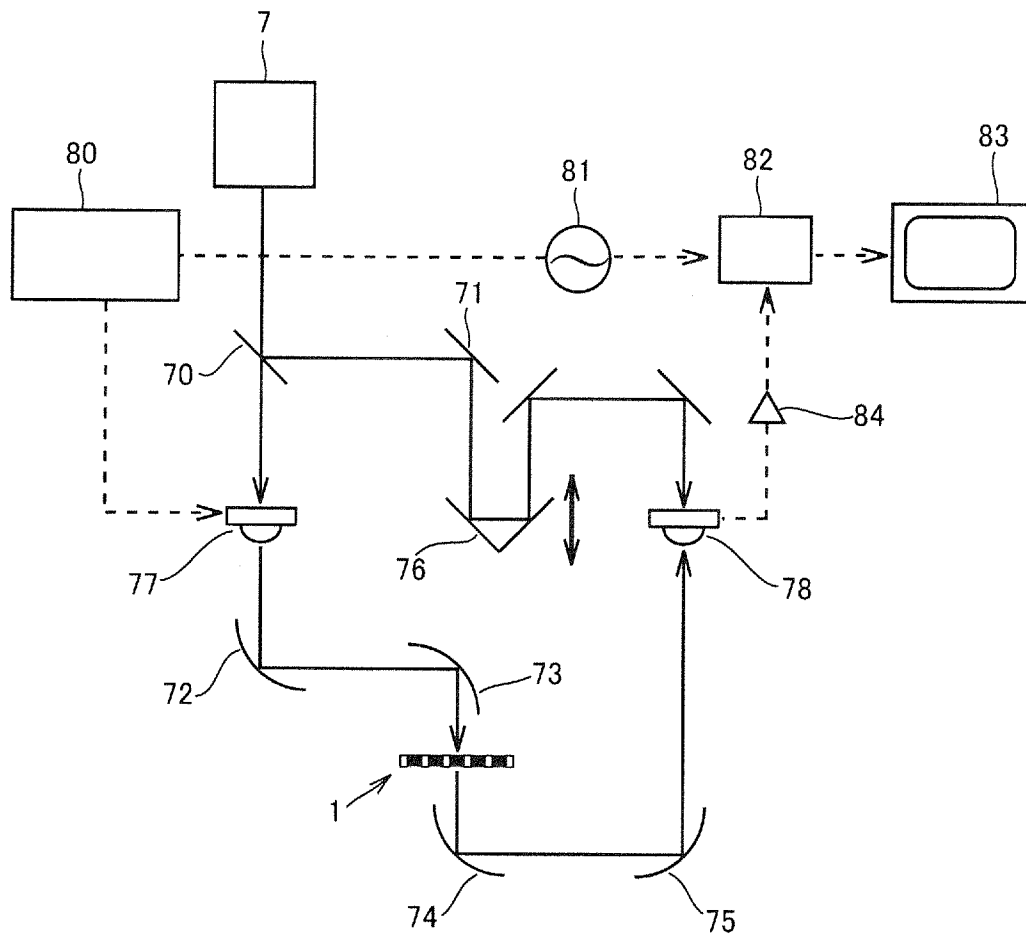
[0071] 1 空隙配置構造体、10a, 10b 主面、101 突起部、11 空隙部、11a, 11b 主面、2 支持基材、21, 22 凹部、23 支柱、7 レーザ、70 ハーフミラー、71 ミラー、72, 73, 74, 75 放物面ミラー、76 時間遅延ステージ、77, 78 光電導素子、80 電源、81 発振器、82 ロックインアンプ、83 PC (パーソナルコンピュータ)、84 アンプ。

請求の範囲

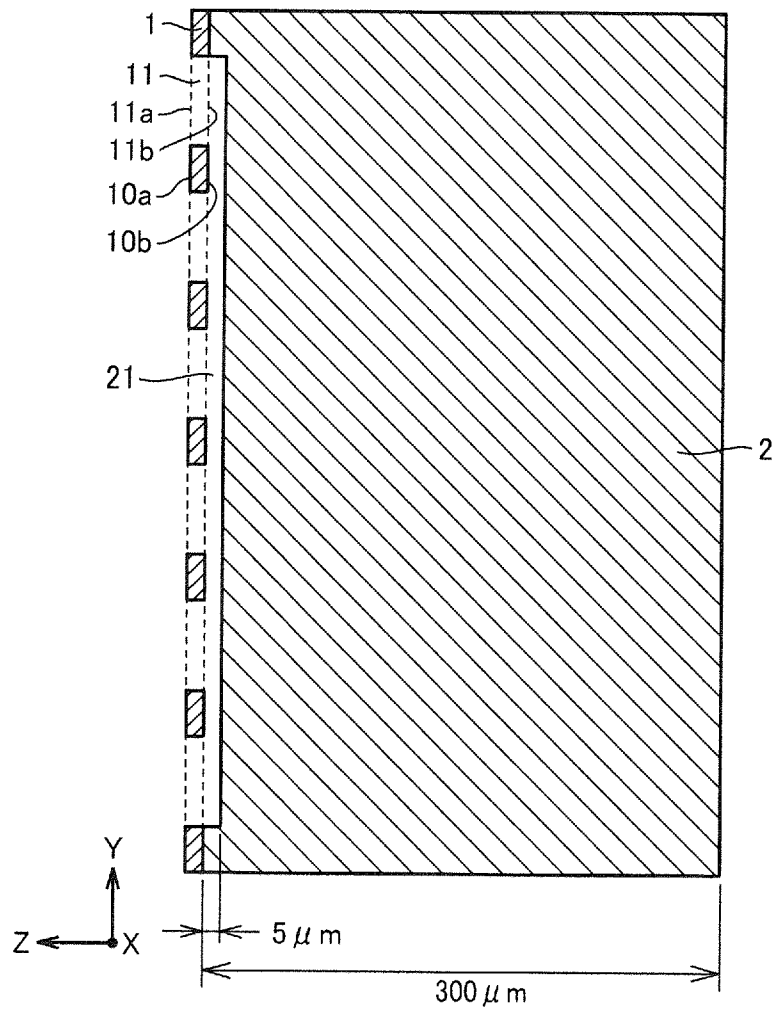
- [請求項1] 複数の空隙部（11）を有する金属製の空隙配置構造体（1）と、
前記空隙配置構造体（1）を支持する支持基材と、からなる測定構造体であって、
被測定物が保持された前記測定構造体に電磁波を照射して、前記測定構造体を透過した電磁波、または、前記測定構造体から反射された電磁波の周波数特性を検出することにより、被測定物の特性を測定する測定方法に用いられ、
前記空隙配置構造体（1）の前記支持基材（2）側の主面（10b）の少なくとも一部は、前記支持基材（2）と接合されており、
前記空隙配置構造体（1）の空隙部（11）の主面（11a, 11b）のうち、前記支持基材（2）側の主面（11b）の少なくとも一部が、前記支持基材（2）とは接触していないことを特徴とする測定構造体。
- [請求項2] 前記支持基材（2）はシリコンまたはシリコン化合物を主成分とした材料からなる、請求項1に記載の測定構造体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の測定構造体の製造方法であって、
板状またはフィルム状の支持基材（2）の表面に、複数の空隙部（11）を有する金属製の空隙配置構造体（1）を形成するステップと、
前記空隙配置構造体（1）の空隙部（11）を介したエッチングにより、前記支持基材（2）を厚み方向に切削して凹部（21, 22）を形成するステップとを含む、測定構造体の製造方法。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の測定構造体の前記空隙部（11）に被測定物を保持し、
前記被測定物が保持された前記測定構造体に対して電磁波を照射して、前記測定構造体を透過した電磁波、または、前記測定構造体から反射された電磁波の周波数特性を検出することにより、被測定物の特

性を測定する測定方法。

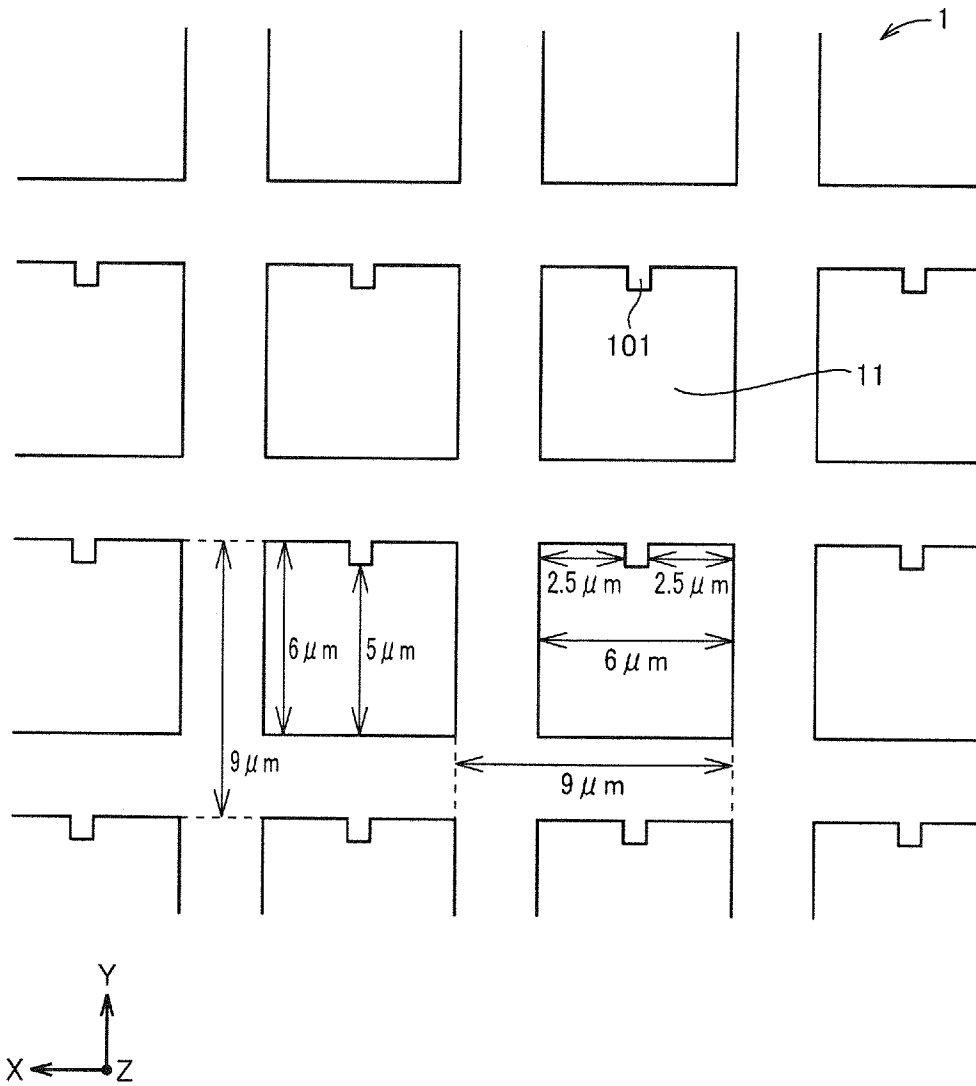
[図1]



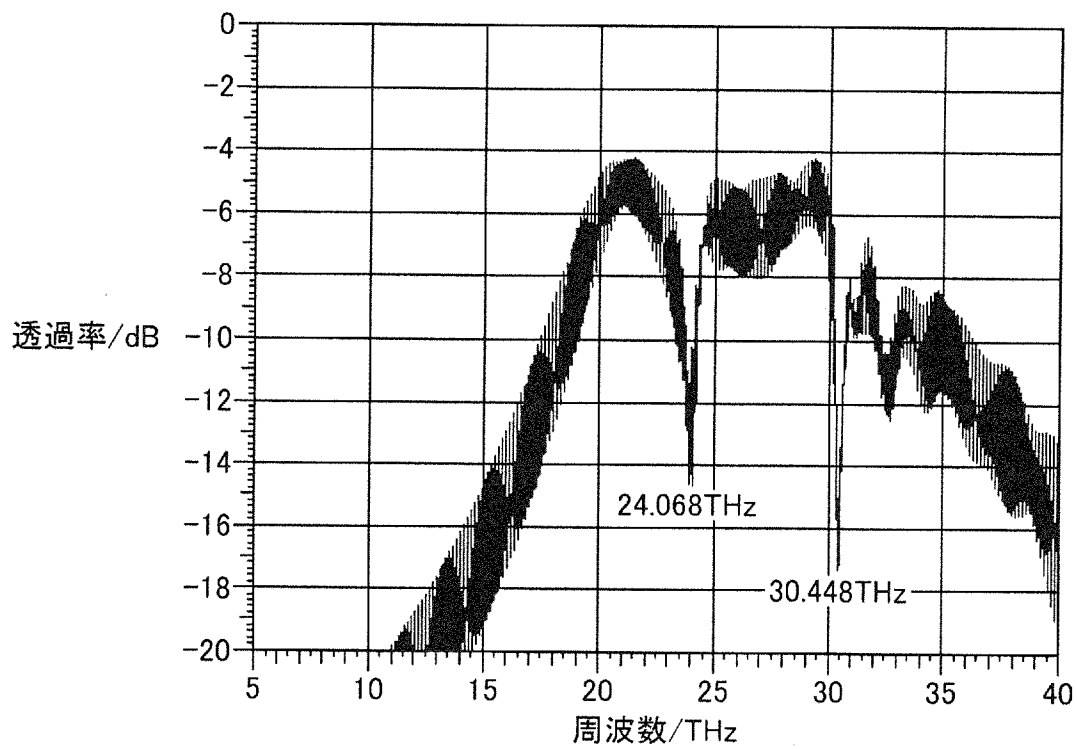
[図2]



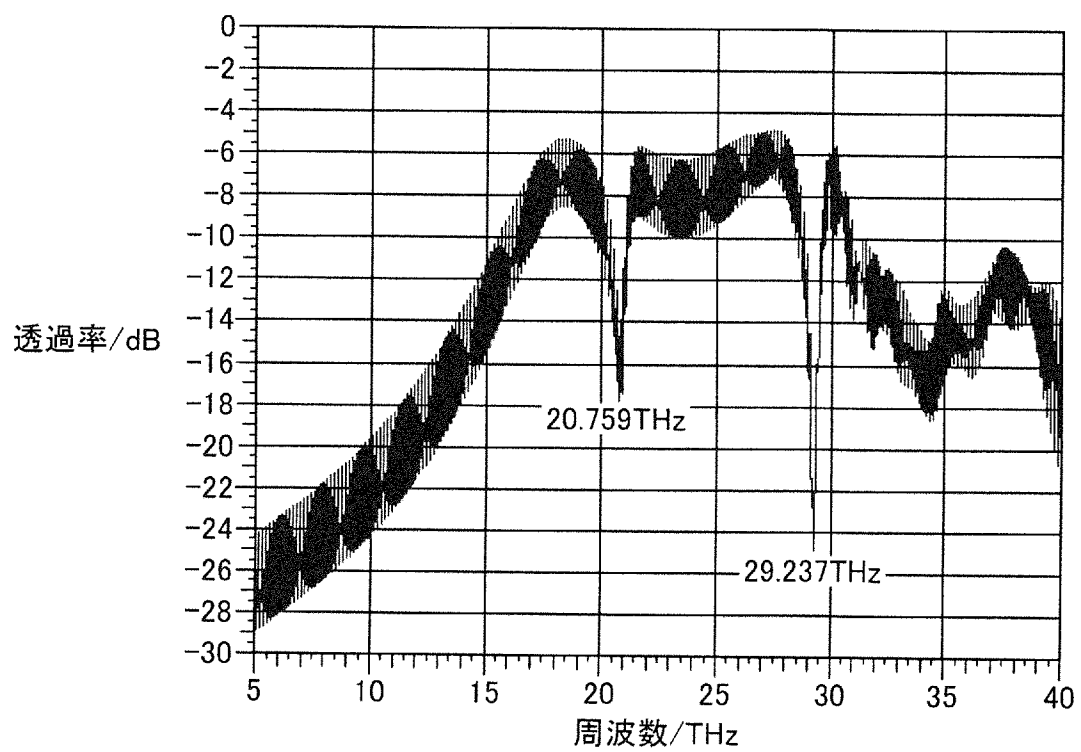
[図3]



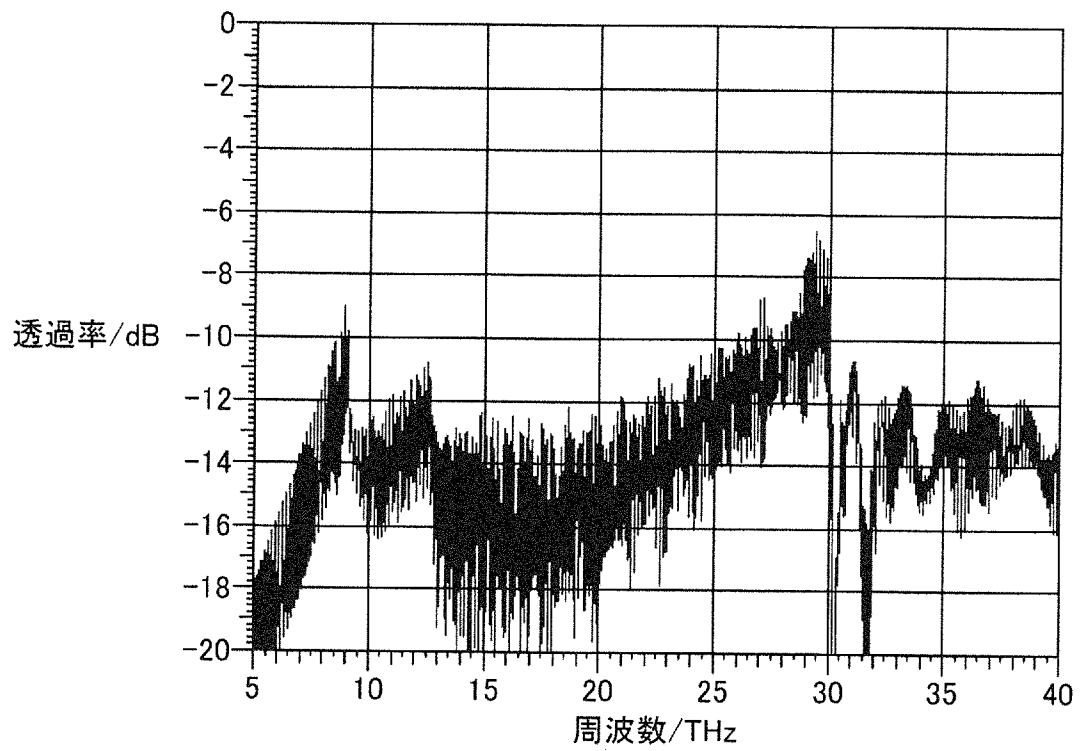
[図4]



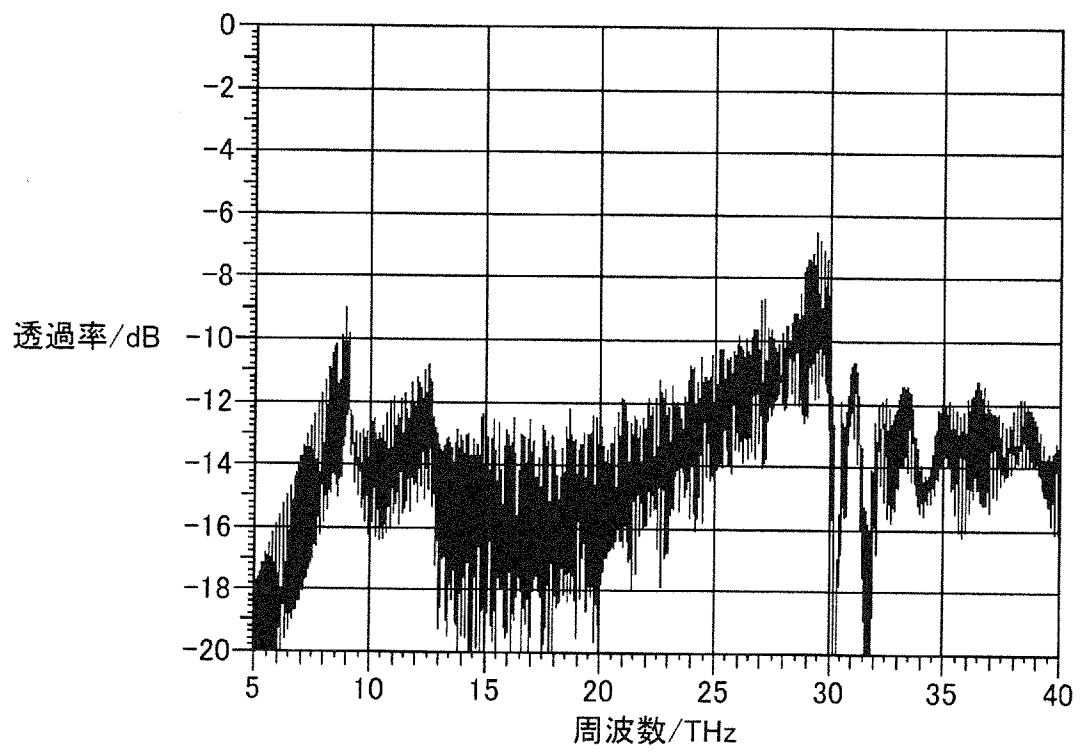
[図5]



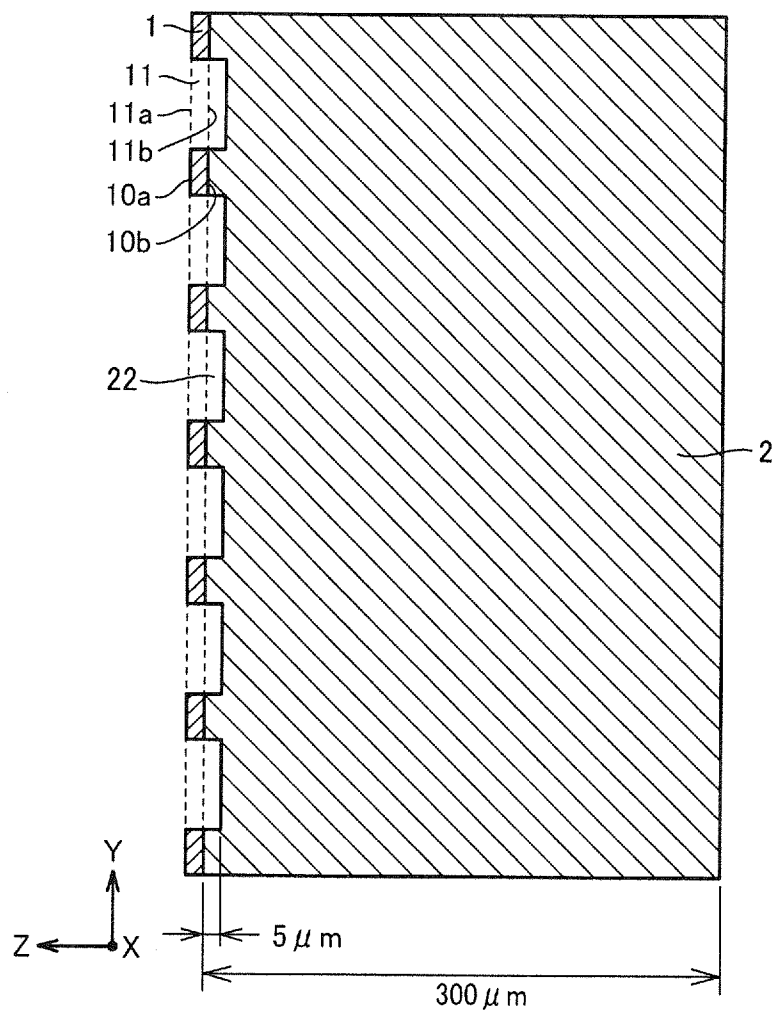
[図6]



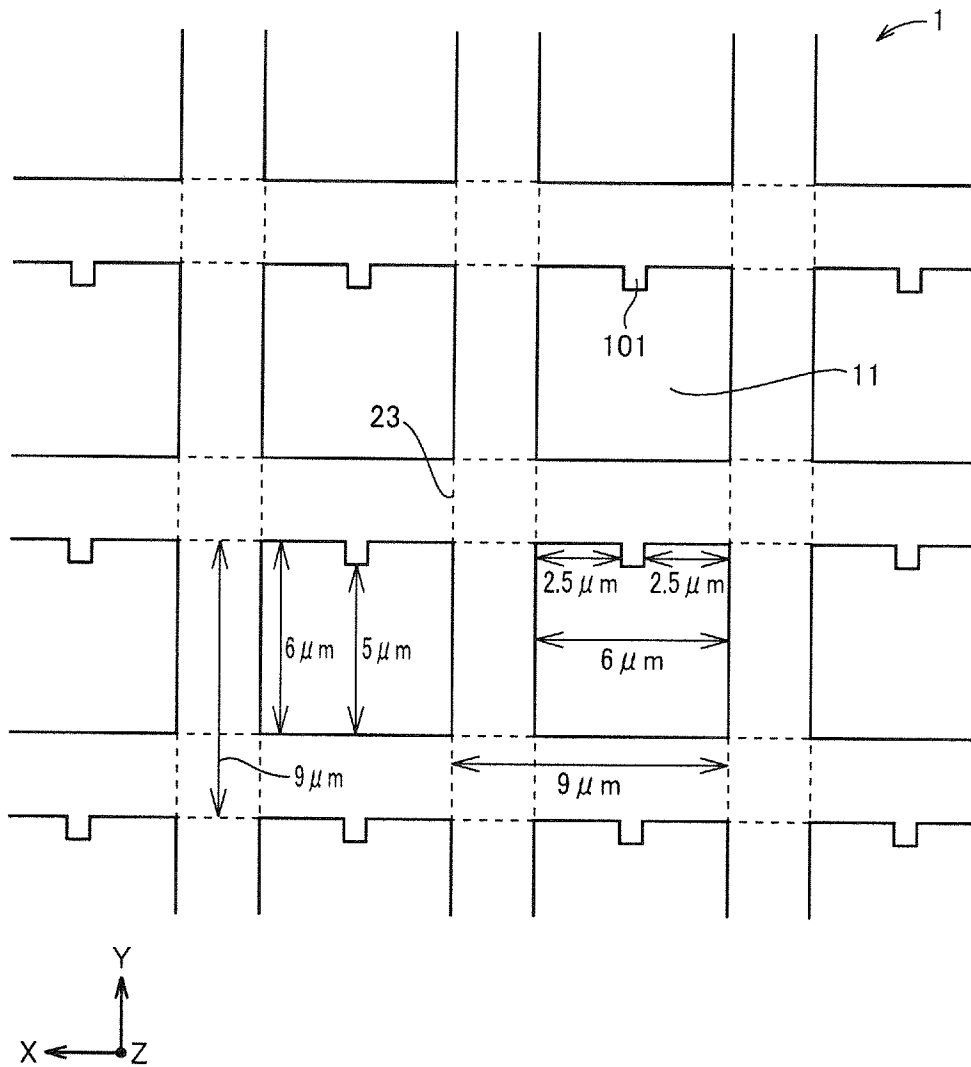
[図7]



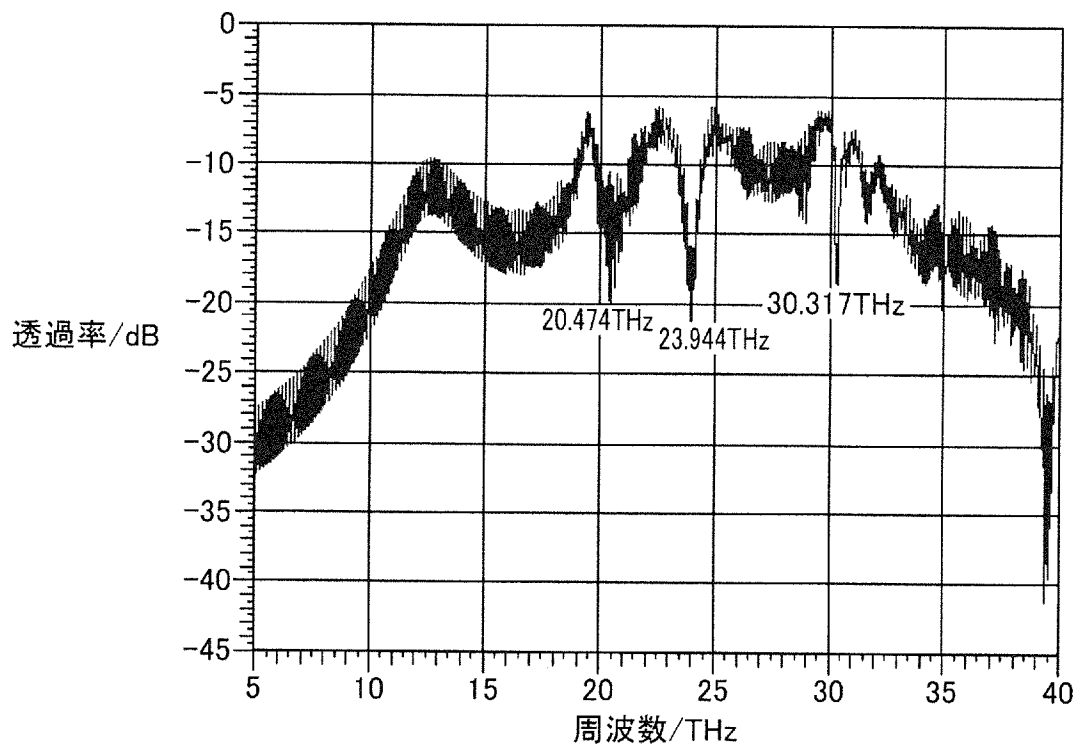
[図8]



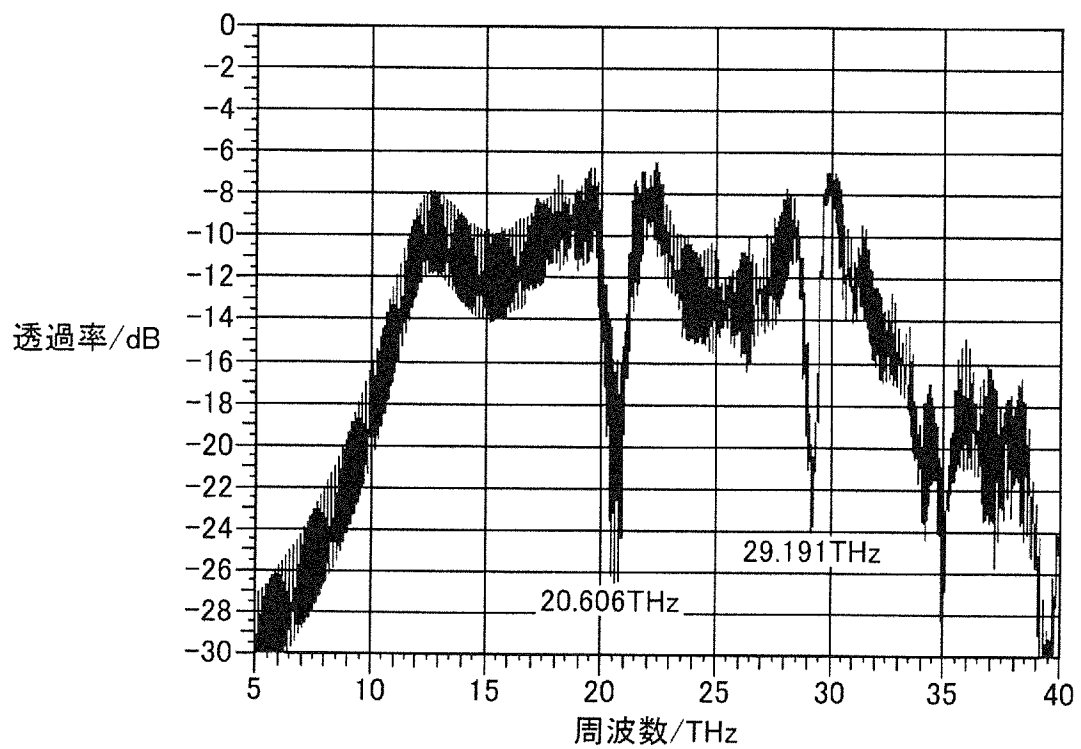
[図9]



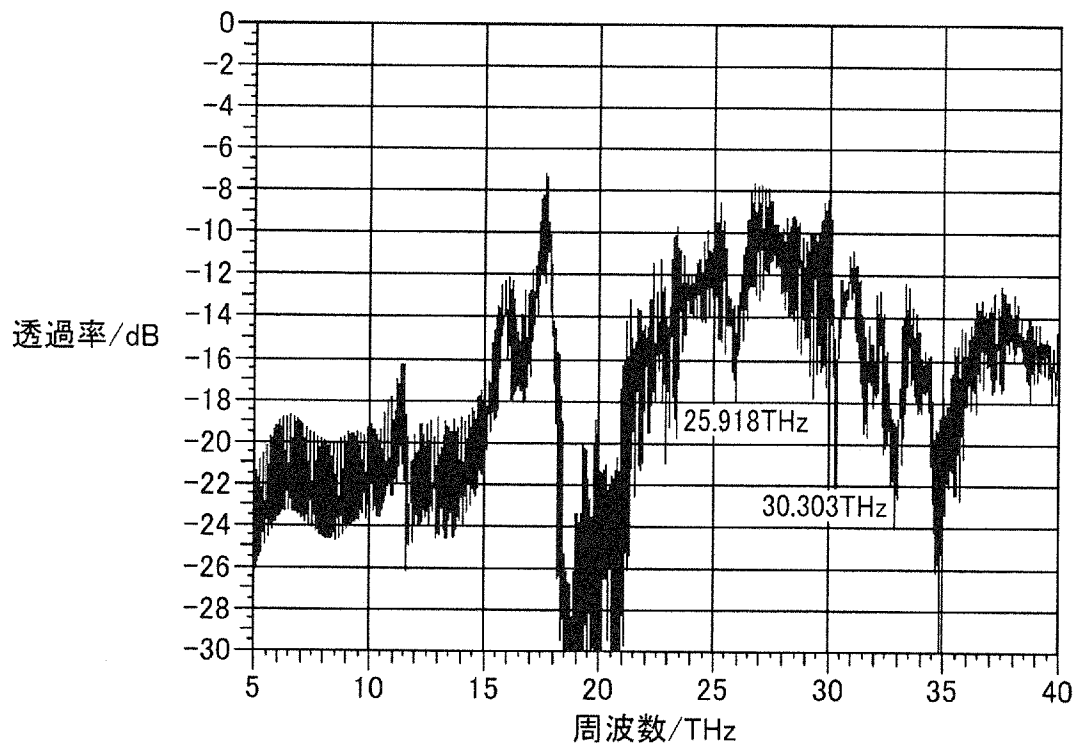
[図10]



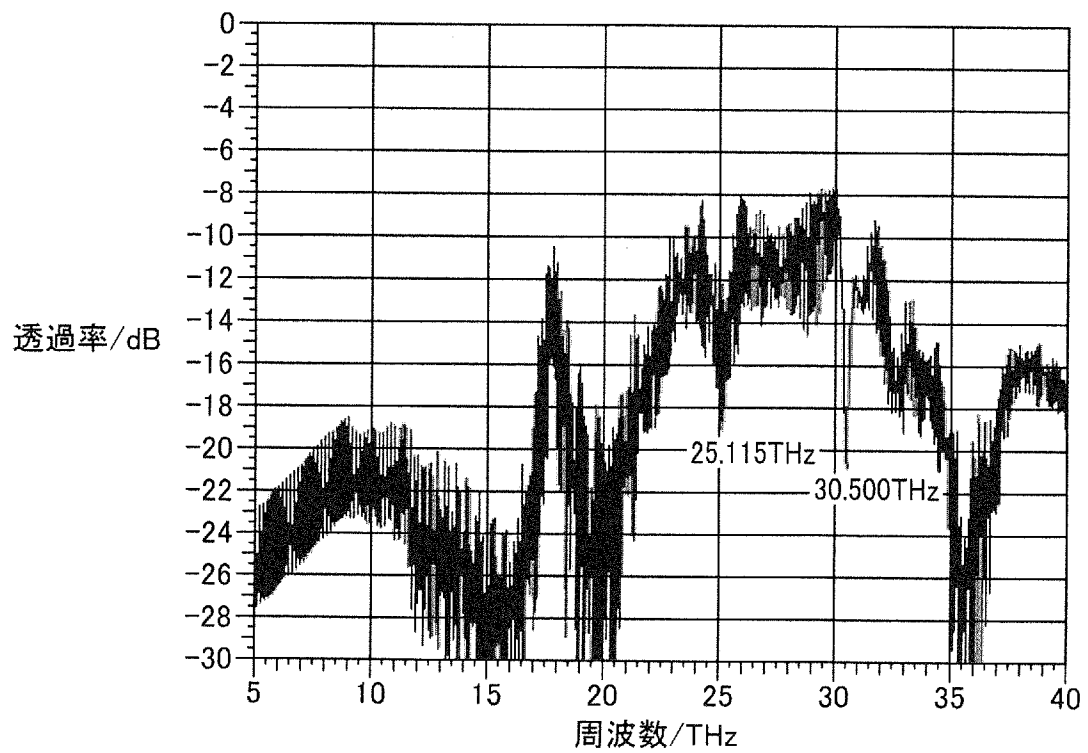
[図11]



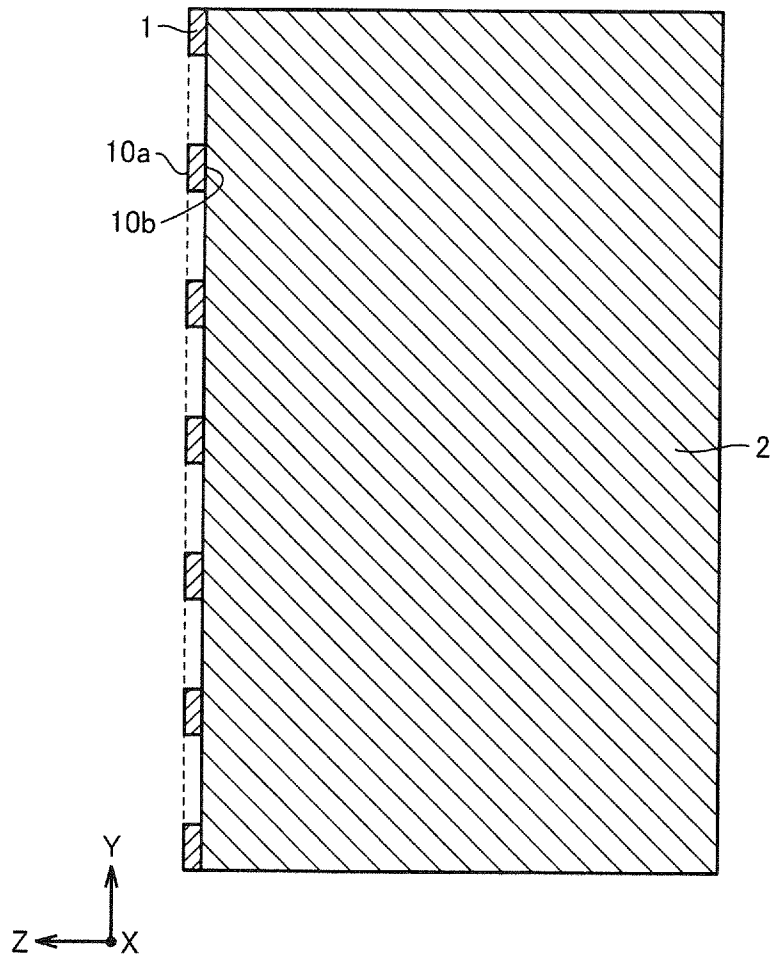
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/01 (2006.01) i, G01N21/35 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/013452 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraphs [0022] to [0044]; fig. 2 (Family: none)	1-4
A	JP 2009-19925 A (Iwate Prefectural University), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0011] to [0013]; fig. 5 to 7 (Family: none)	1-4
A	JP 2007-10366 A (Advantest Corp., Riken, Japan, Mizkan Group Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2012 (17.02.12)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G01N21/01 (2006.01)i, G01N21/35 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/013452 A1（株式会社村田製作所）2011.02.03, 段落 0022-0044, 図 2（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2009-19925 A（公立大学法人岩手県立大学）2009.01.29, 段落 0011-0013, 図 5-7（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2007-10366 A（株式会社アドバンテスト, 独立行政法人理化学研 究所, 株式会社ミツカングループ本社）2007.01.18, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1-4

❑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

❑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

田嶋 亮介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 2

2 W

4 7 4 5